

直流放电制备 CN 自由基及其 LIF 探测*

谭晓峰 董 峰 陈 宏 李学初

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

关键词: CN 自由基, 激光诱导荧光, 分子束, 偏振, 直流冷阴极放电

CN 自由基是研究化学反应动力学的典型自由基, CN 的动力学行为, 如 $CN+O_2$ 的反应已成为研究自由基-自由基反应的模型体系^[1], 同时也在许多实际过程如燃烧过程, 星际气体的形成过程中起着重要的作用^[2,3]. 利用含有 CN 的化合物进行光解、放电、与亚稳态原子分子进行传能反应是目前在分子束条件下制备 CN 自由基的主要方法.

放电法产生 CN 自由基一般利用热阴极产生电子束对含 CN 的化合物进行轰击^[4~6]. 在我们的实验中, 采用筒状冷阴极对混合气 CH_3CN+Ar 进行直流放电, 制得 CN 束源. 使用冷阴极的优点是实验装置简单, 电极寿命大为延长. 基态 CN 的探测利用 LIF 技术^[7] 结合先进的脉冲光子计数测量微弱荧光信号. 我们探讨了象 $CN(B^2\Sigma)$ 这种短寿命自由基 (70 ns) 在 LIF 实验中避免遇到的强散射光问题, 以及激光偏振性对 LIF 的影响.

1 实验部分

1.1 CN 束源的产生与探测

CN 自由基束源的产生示于图 1, 图中 Noz. 为黄铜喷嘴, Cat. 为筒状冷阴极, 内为钼筒, 置于黄铜外套的内壁中. 整个装置被漏勺 (Skimmer) 分为两部分, 左为束源室, 右为主室. 放电时, 喷管接电源正极, 筒状电极接电源负极, 5%(体积分数, 下同) 的 $CH_3CN:Ar$ 的混合气由喷管膨胀进入冷阴极内, 在此区域内放电产生的 CN 自由基, 最后经漏勺进入主室与探测激光以 63° 相交. 筒状冷阴极内孔径为 5 mm, 长 5 mm, 漏勺的孔径为 2 mm, 喷嘴与阴极的距离为 0 (因阴极的内径比喷嘴的尖端大, 两者并不接触), 阴极与漏勺的距离设置在 0.5-1.0 mm 之间. 喷管中混合气的压强一般为 6.65×10^3 Pa, 束源室与主室的极限压强一般约分别为 10^{-3} Pa 与 10^{-4} Pa, 正常实验时则一般分别为 0.1-0.5 Pa 与 4×10^{-2} - 7×10^{-2} Pa. 放电电流一般为 5 mA, 电压 500-1000 V. 在阴极区域内产生的 CN 飞行至探测区域约有 4 cm, 其中的 A 态与 B 态均已衰变成基态. 根据观察区 LIF 求得的转动温度及假设为理想气体的绝热膨胀, 再假设放电的解离效率为 0.01%, 初步估算探测区内 CN 数密度为 10^{13} molecule·m⁻³ 量级.

实验中使用了两种探测构型. 如图 1, 探测构型 I 使用与激光-束源共面的单色仪 (1 M Minuteman) 加光电倍增管 (EMI9558QB). 荧光的收集使用两块共轴的凸透镜. 实验时, 单色仪入口

1997-10-08 收到初稿, 1998-01-24 收到修改稿. 联系人: 李学初. * 国家自然科学基金资助项目

狭缝宽度为 1 mm, 出口狭缝全开为 3 mm, 整个系统等效为加有滤光片的光电探测系统. 由染料激光标定的响应曲线表明, 系统在 386.5–388.0 nm 范围内是很平稳的, 而在此范围外则迅速截止. 构型 I 的优点是能有效地避免 Ar 放电产生的背景光对荧光信号的干扰, 但收集的荧光相对较弱.

构型 II 则使用与激光 - 束源垂直的光电倍增管 (EMI9789B) 加有一干涉滤光片 (中心波长 389.5 nm, 半宽 14.5 nm), 由于干涉滤光片在 Ar 放电背景光区 (400–700 nm) 截止性能不理想 (透过率仍有 1%), 实验中还另加有一块型号 ZWB-1 的紫色玻璃 (中心波长 330 nm, 半宽 120 nm), 并在光电倍增管的收集透镜前沿激光束方向置一 1 mm 的缝状光阑以进一步衰减背景光. 构型 II 中荧光的收集也采用类似构型 I 的两块凸透镜. 此种构型的优点在于比构型 I 获得更多的荧光信号.

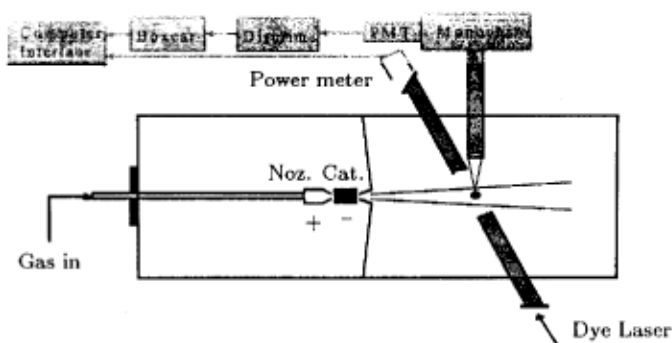


图 1 CN 自由基的产生及探测装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus used in CN formation and detection

CN 的 $X^2\Sigma \rightarrow B^2\Sigma$ 的激发使用 Spectra-Physics 公司的 Quanta-Ray PDL-2 脉冲染料激光器 (BBQ, 线宽约 0.6 cm^{-1}). 泵浦激光则使用 Questek 公司的 Model 2440 准分子激光器 (XeCl, 308 nm). 实验时泵浦激光的能量 20–40 mJ, 脉冲频率 20–30 Hz, 这时从能量计测得的染料激光器的效率约 7%.

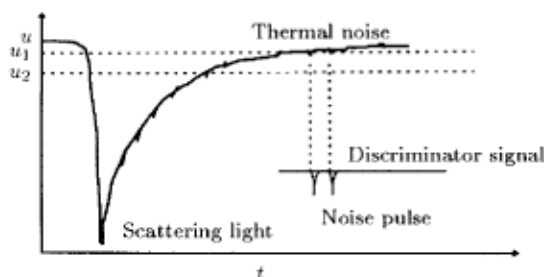


图 2 强散射光下热噪音在甄别器上产生的虚假信号脉冲

Fig.2 Fake signal pulse produced by thermal noise in discriminator with intensive scattering light

由于荧光信号很弱, 实验中采用脉冲光子计数方法. 即将光电倍增管输出的荧光脉冲信号先经 EG&G 公司的 Model 1121A 甄别器甄别整形后输入 Stanford SR250 Boxcar 取样平均仪, 最后由 SR245 电脑接口输入电脑. 实验证明, 这种方法对脉冲条件下微弱光信号的探测是很有用的. 在弱光条件下, 当荧光光子数非常少时, 甄别器输出的标准电脉冲数与荧光强度的正比关系会出现统计上的偏离, 即出现涨落现象. 因而录谱时根据信号强弱, 每根转动线采样点数为 300–900, 以大的采样点数来消除系统涨落给谱线强度测量带来的误差. 染料激光的扫描速度则为 $0.0015\text{--}0.003 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间.

在探测 CN 的荧光信号时, 由于 CN 的 B 态的寿命是 70 ns, 荧光信号主要出现在激光脉冲后 3 个辐射寿命内, 即 200 ns 左右. 若散射光过强, 其脉冲宽度变宽, 会导致随后的荧光信号与之堆积 (Pileup) 在一起而不能分辨, 这一效应在光子计数系统中称为光电倍增管的“瘫痪”(Paralyze). 同时由于光电倍增管输出的脉冲信号后沿的 RC 衰减特性, 过强的散射光峰在回升到甄别器第一门限值时 (实验中取为 0.6 mV) 将变得平坦. 这一平坦电平上出现的随机热噪音如跳过甄别器第一门限然后回跳至低于这一门限的电压就会在甄别器中出现假的光电脉冲信号, 这会进一步使光子计数系统无法正常工作. 图 2 示出了过强散射光给光子计数系统带来的错误, 由于甄别器设置为两门限的“WINDOW”工作方式, 散射光本身在甄别器上不会产生一个光电脉冲.

我们在实验中采用两种方法来消除散射光的干扰. 一是采用衰减片对激光进行衰减, 从而减弱散射光; 另一方法则是基于线偏激光产生的 LIF 和散射光的偏振特性. 实验中的散射光主要来源于气体的瑞利散射和器壁的反射. 对瑞利散射, 散射具有显著的偏振效应, 当入射光为线偏光时尤其明显, 除了沿与入射光电矢量平行的方向探测不到散射光外, 其余方向散射光均是线偏振, 散射光保留了入射光的偏振方向. 散射光的另一来源是器壁的反射, 如入射激光近于掠入射, 根据菲涅耳折反射公式, 反射光也将保留住入射光的偏振方向. 我们在探测构型 I 上利用偏振片, 根据入射光偏振方向, 在预测的消光方向成功地将散射光衰减了近两个量级, 而荧光信号未有大的变化.

消除散射光干扰后, 光子计数系统的典型取值如下: 甄别器第一门限 0.6 mV, 第二门限 2.4 mV, Boxcar 门信号前沿置于散射光脉冲后 10–30 ns, 门宽 200 ns, 取样平均次数 30–100.

1.2 LIF 的强度分布与偏振

在分子束条件下, 激光的线偏特性对气体分子的 LIF 强度和偏振分布均有重要的影响. 当分子被线偏激光激发时, 分子的角动量将会沿激光的电场方向进动, 引起分子跃迁矩沿电场方向优先分布. 分子再向下跃迁时, 发射的荧光就部分保留了被激发时的偏振特性. 激发态分子在辐射寿命内的转动会引起荧光信号的去偏振, 然而, 在无碰撞条件下, 分子的角动量为守恒量将固定于实验坐标系中, 分子的跃迁矩因而只能绕分子的角动量作章动. 这一机制使得分子去偏振效应被抑制, 荧光信号仍能对激发激光的偏振保持“记忆”.

定量处理无碰撞条件下 LIF 的强度与偏振问题有赖于 Breit 公式^[8]. 具体的计算^[9]表明双原子分子激光诱导荧光的两个分量 I_{\perp} 与 I_{\parallel} 在同一量级且随分子转动加快差别减小, 即偏振度随之减小, 这正是利用偏振片大幅衰减散射光而对荧光的衰减较小的原因.

Greene 和 Zare 计算了分子角动量存在空间取向 (Alignment) 时 LIF 的光强表达式^[10]. 根据他们的结果我们编制了在分子束无碰撞条件下的双原子分子 LIF 光谱模拟程序. 程序能模拟激光偏振、分子取向等因素对分子束条件下 LIF 的影响, 从而求得正确的振转布居数据.

2 结果讨论

2.1 CN 的转动温度与振动布居

实验中采用了两种孔径的喷嘴, 0.5 mm 和 0.9 mm. 图 3 给出了 CN 的激光激发谱图. 这张图是在构型 I 上获得, 偏振片检偏方向垂直于激光的偏振方向. 通过模拟得到的转动温度分别为 140 ± 10 K 和 95 ± 20 K, 可见 CN 有明显的冷却. 图 3 模拟了 (0,0), (1,1) 和 (2,2) 带的部分谱图, 得到的 CN 基态的 $v=0, 1, 2$ 的相对振动布居分别为 1.0:0.28:0.10, 对应的振动温度约为 2500 K. 模拟时三个带的 Franck-Condon 因子分别取为 0.91, 0.76, 0.65. 由实验谱图可见, 波长小于 386.6

nm 后由于荧光信号较弱, 信噪比降低, (1,1) 与 (2,2) 带的结构已不清楚, 而且在 385.8 nm 后有较明显的杂质峰出现.

实验中曾试图改变混合气的压强和放电电流, 以期达到改变产物 CN 的振转布居, 但压强和电流的降低使得信号变弱, 信噪比明显下降, 而反之则使漏勺结炭的速率加快, 影响到后继的录谱工作. 混合气的浓度配比也作了变更, 5% 是较为理想的取值.

2.2 激光偏振对 CN 激光诱导荧光的影响

关于激光的线偏振对 CN 激光诱导荧光的影响, 我们在构型 II 上进行了对比实验. 对入射-探测几何构型的描述需三套坐标系, 一个实验室坐标系, 一个入射光子坐标系和一个检测光子坐标系. 两个光子坐标系的 z 轴指向光子传播的方向, 由二套欧拉角分别进行描述. 光子的偏振态则在相应光子坐标系中, 以偏振方向与 x 轴的夹角 β_a (入射) 和 β_d (检测) 表示.

实验时改变激光的偏振方向, 测量时则不对荧光进行检偏. 由于 CN 的 LIF 信号弱, 起伏颇大, 实验中采取同一条件下多张谱图叠加平均抽取谱线强度的方法以尽量消除信号涨落带来的误差. 图 4 给出了 $\beta_a=0^\circ$ 、 45° 、 90° 三种情况下部分 (0,0) 带的谱图. 除 β_a 外其余条件均相同, 混合气压强 $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$, 放电电流 5 mA, 准分子激光输出能量 25 mJ, 染料激光强度被衰减 100 倍, 相应的与束源作用的激光能量密度约为 $0.87 \mu\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$, 以保证 LIF 处于线性区 (非饱和) 以及消除散射光的干扰.

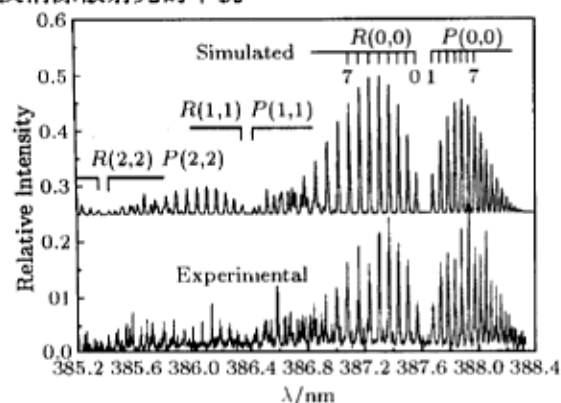


图 3 CN(B-X) 激光激发谱及模拟光谱

Fig.3 CN(B-X) Laser excitation spectrum and its simulated spectrum

noz. diameter 0.5 mm, noz. pressure $6.65 \times 10^3 \text{ Pa}$, discharge current 5 mA, laser energy density $140 \mu\text{J}\cdot\text{mm}^{-2}$

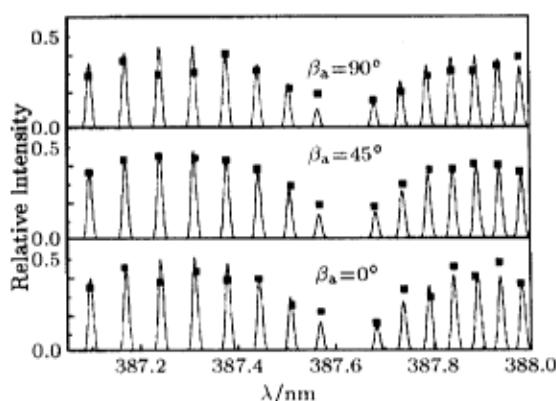


图 4 不同入射偏振角 β_a 对激光诱导荧光强度的影响
Fig.4 The effects of different incident polarization angles on the LIF intensity
solid square for experimental data;
solid line for simulated spectra

理论模拟光谱显示, $\beta_a=0^\circ$ 、 45° 、 90° 的 LIF 强度是逐渐减弱的. 由于实验中荧光信号的起伏, 除 $\beta_a=45^\circ$ 的实验谱图与模拟谱图吻合较好外, 另两张实验谱图与模拟谱图均有较大差异, 然而, LIF 强度的逐渐变弱在图中明显地反映了出来. $\beta_a=90^\circ$ 时, 激光的偏振方向平行于探测方向, 由于荧光对激光偏振的记忆, 荧光中处于这种偏振方向的光子最多却不能被检测到, 从而引起 LIF 强度的下降. J 值愈小, 对应转动态的去偏振效应愈弱, 激光偏振方向以及入射-探测构型对相应谱线的影响愈大. 图中 $R(0)$ 与 $P(1)$ 谱线的相对强度变化很明显地反映了这一特征. 另外, 如被探测分子存在空间取向时, 也会引起 LIF 的明显变化. 利用 LIF 求算振转布

居, 如不计及上述效应会引入明显的误差, 随入射 - 探测构型的不同, 这种误差可正可负, 转动温度愈低误差愈大.

参 考 文 献

- 1 Smith I W M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, **87**:2271
- 2 Miller J A, Bowman C T. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1989**, **15**:287
- 3 Haynes B S, Iverach D, Kirov N Y. Fifteen Symposium (International) on Combustion (The Combustion Institute, Pittsburgh), **1974**:1103
- 4 Tokue I, Kuchitsu K. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, **36**:207
- 5 Nishiyama I, Kondow T, Kuchitsu K. *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, **62**:462
- 6 Tokue I, Kuchitsu K. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, **34**:369
- 7 Kinsey J L. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1977**, **28**:349
- 8 Breit G. *Rev. Mod Phys.*, **1993**, **5**:91
- 9 Cross P C, Hainer R M, King G W. *J. Chem. Phys.*, **1944**, **12**:210
- 10 Greene C H, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **78**:6741

Formation of CN Radical by DC Discharge of CH₃CN and LIF Measurement*

Tan Xiaofeng Dong Feng Chen Hong Li Xuechu

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Jet cooled CN radical beam was formed by cold cathode DC discharge of CH₃CN under molecular beam conditions. The cylindrical cold cathode was placed between the skimmer and the nozzle to prevent the nozzle from being clogged by carbon particles. The pulsed photon counting LIF measurement was seriously jeopardized by the high intensive scattering laser light due to CN(*B*² Σ)'s short lifetime (70 ns) and weak fluorescence. By using an attenuator to reduce laser intensity or a polaroid to reduce the scattering laser intensity, we obtained LIF spectra with good S/N ratio. With the theoretical simulated spectra, the effects of laser polarization on LIF were discussed and the relative populations of CN rotational and vibrational states were obtained.

Keywords: CN radical, Laser induced fluorescence, Molecular beam, Polarization, Cold cathode DC discharge

Received 1997-10-08, revised 1998-01-24. Correspondent: Li Xuechu. * The Project Supported by NSFC